

<報文>TiNi合金のマルテンサイト変態に及ぼすCu添加の影響

著者	守護 嘉朗, 長谷川 文紀, 本間 敏夫
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	37
号	1
ページ	79-88
発行年	1981-10-20
URL	http://hdl.handle.net/10097/32809

TiNi 合金のマルテンサイト変態に及ぼす Cu 添加の影響

守護 嘉朗* 長谷川文紀** 本間 敏夫*

Effects of Cu Addition on the Martensitic Transformation of TiNi Alloy. By
Yoshiro SHUGO, Fumiki HASEGAWA, and Toshio HONMA

In order to clarify the mechanism of the martensitic transformation of TiNiCu alloy, effects of Cu addition on shape memory effect, Ms temperature, heat of transformation, lattice parameter, tensile property, thermal dilatation and Vickers hardness were examined. The results obtained are as follows:

- (1) A remarkable shape memory effect was observed in $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ ($x=0\sim 0.4$).
- (2) Ms temperature of $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ was slightly increased with the increase of Cu concentration, whereas at a constant Cu concentration it was decreased with the increase of Ni concentration. Dependency of Ms temperature with Ni concentration at $x=0.2$ was smaller than that at $x=0$ and 0.1. In the case of a constant Cu concentration, heat of transformation showed a tendency to decrease with the increase of Ni concentration.
- (3) In $x=0.2$ a two step increase in the electrical resistivity curve and two exothermic peaks in DSC curve were observed in the cooling process.
- (4) By means of X-ray diffraction of $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$, it became clear that the parent phase is cubic structure without composition dependence, but the martensite phase is monoclinic structure at $x=0$ and orthorhombic structure at $x=0.2, 0.4, 0.6$.

(Received June 12, 1981)

1. 緒 言

等原子比近傍の TiNi 合金は熱弾性型マルテンサイト変態に伴い、室温における変形がわずかの加熱で瞬時に回復する、いわゆる形状記憶効果を示す¹⁾。この性質を利用して機能材料²⁾ (締め付け部品、温度制御用デバイス等)、医療用材料³⁾ (人工心臓、歯列矯正リング、外科手術用クリップ³⁾) および低質熱エネルギー利用を計ったエネルギー変換材料^{4,5)} として種々の応用が試みられかつ実用化されつつある。

TiNi 合金の結晶構造は母相では CsCl 型であり^{6,7)}、マルテンサイト相は歪んだ B19 型を示す⁷⁾。その変態開始温度 M_s 点は組成に強く依存し Ni 量の増加とともに低下すること^{8,9,10)}、TiNi 合金の Ni を 3d 遷移金属元素 (Fe, Mn, Cr, V) で、数 at% 置換した場合も M_s 点は著しく低温側に移行することが見いだされている¹¹⁾。

一方 TiNi 合金に Cu を添加した場合、Ni と Cu を置換した型で 35at% まで Cu を固溶す

選鉱製錬研究所報告 第 845 号 日本金属学会昭和 55 年春期大会 (1980. 4. 4) にて一部発表

* 東北大学選鉱製錬研究所

** 東北大学大学院工学研究科

- 1) Buchler, W. J.; Gilfrich, J. V.; Wiley, K. C.: J. Appl. Phys., **34** (1963), 1467.
- 2) Wayman, C. M.: 日本金属学会報, **19** (1980), 323.
- 3) 禰津信彦, 岩淵 隆, 本間敏夫: 選研彙, **34** (1978), 67.
- 4) Banks, R.: *Shape Memory Effects in Alloys*, (1975), 537, Plenum, New York.
- 5) 本間敏夫, 禰津信彦: 選研彙, **34** (1978), 105.
- 6) Dautovich, D. P.; Pardy, G. R.: Can. Met. Quart., **4** (1965), 129.
- 7) Otsuka, K.; Sawamura, T.; Shimizu, K.: Phy. Stat. Sol., (a) **5** (1971), 457.
- 8) Purdy, G. R.; Parr, J. G.: Trans. Met. Soc. AIME, **221** (1961), 636.
- 9) 竹内 栄, 本間敏夫, 鈴木謙爾: 日本金属学会第 58 回講演概要, (1966), 636.
- 10) 本間敏夫, 武井広見: 日本金属学会誌, **39** (1975), 175.
- 11) 本間敏夫, 守護嘉朗, 松本 実: 選研彙, **28** (1972), 216.

ると云う状態図の研究報告¹²⁾, また 25at% Cu 置換の TiNiCu 合金について形状記憶効果を有し¹³⁾, M_s 点はほとんど変化しないと云う報告^{14,15)} がなされている。

本研究では形状記憶材として用いられている TiNi 合金の性能を改善する意味で TiNiCu 合金に注目し, 組織観察, 形状記憶効果, 電気抵抗, 示差熱, X 線回折, 機械的試験等の測定を行い, マルテンサイト変態に及ぼす Cu 添加の影響を明らかにするものである。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

スポンジ状 Ti (99.9%純度), 電解 Ni (99.9%純度) および粒状 Cu (99.99%純度) を用い, 所定の成分比に秤量し, アルゴン雰囲気アーク溶解により合金を作製した。均一な試料を得るため, 溶解ボタンを裏返ししながら 3~4 回アーク溶解を繰返している。1000°C 4hr, 10^{-5} torr で均一化処理後, 各試験用に試料を切出し 750°C 2hr, 10^{-5} torr で歪とり焼鈍を行った。

作製した合金の組成は $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ ($x=0\sim0.8$), $\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{1+y}$, $\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{0.9+y}\text{Cu}_{0.1}$, $\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{0.8+y}\text{Cu}_{0.2}$ ($y=0, 0.004, 0.008, 0.02$) の 4 種のシリーズで, 後者の 3 種は主に M_s 点, A_s 点等の変態温度を調べるため, 電気抵抗, 示差走査熱測定に用いた。実験に供した試料は表面の酸化膜層をエメリー研磨により除去した後, 電解研磨 (メタノール, 硫酸, 硝酸混液の電解液) により鏡面ないしはマルテンサイト相の表面起伏を出現させたものを用いた。XMA により組成分析を行った結果, 原料配合組成とほぼ一致した結果が得られた。

2.2 測定方法

電気抵抗は約 $1\times1.5\times30\text{mm}$ の棒状試料を用いて $-100\sim150^\circ\text{C}$ の範囲で行った。測定方法は 4 端子法の 1000 サイクル交流方式のミリオームメータと XY レコーダを併用して, 抵抗-温度曲線の自動記録を行った。加熱, 冷却速度は約 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ であった。

示差走査熱測定 (DSC) は低温装置を用い $20^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件で $-50\sim150^\circ\text{C}$ の範囲で行い, 試料寸法は約 $2\times2\times1\text{mm}$ である。試料の変態熱は水銀の融解熱を基準にして, それぞれのピーク面積の比例配分により算出した。

X 線回折は水平ゴニオメータ, Gr モノクロメータを付帯している X 線デフラクトメータにより $\text{Cu}\alpha$ 線 ($\lambda=0.15419\text{nm}$) を使用して室温および 100°C 前後の温度で回折を行った。用いた試料は約 $10\times15\times2\text{mm}$ の板状である。

熱膨張測定は, 石英棒と試料との熱膨張の差を検出する示差熱膨張方式により, 約 $3\times3\times20\text{mm}$ の棒状試料を用いて $-60\sim120^\circ\text{C}$ の範囲で行った。

引張り試験は $1\phi\times50\text{mm}$ (ゲージ部 30mm) の線材を用い, インストロン型引張り試験機で行った。マルテンサイト相と母相の状態となる温度 (室温と 85°C 前後) および引張り速度 $0.5\text{mm}/\text{min}$ で行った。硬度試験は微小硬度計を使用し, 荷重 500g で 10 点の測定値の平均を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 光顕組織

$\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$) の光顕組織を Photo.1 (A) (B) (C) (D) に示す。いづ

12) Vanloo, F. J. J.; Bastin, G. F.; Leenen, A. J. H.: J. Less Common Met., **57** (1978), 111.

13) Melton, K. N.; Mercier, O.: Met. Trans., **9A** (1978), 1487.

14) Mercier, O.; Melton, K. M.: Met. Trans., **10A** (1979), 387.

15) 竹内 栄, 本間敏夫, 鈴木謙爾 山崎 勲: 日本金属学会第 60 回講演概要, (1967), 197,

れの試料もほぼ 3°C のメタノール、硫酸、硝酸混液を用いて、特殊な条件下で電解研磨を行いマルテンサイト相の表面起伏を出現させたものである。 $x=0, 0.2, 0.4, 0.6$ の組織はいずれも三角錐状の起伏を呈しているが、Cu 濃度により個々のマルテンサイトの大きさは異っている。即ち $x=0.2$ では大きくなるが、 $x=0.4, 0.6$ と Cu 濃度が増加すると小さくなっている。光顕下で約 80°C に加熱することにより、この起伏は完全に消失する。これらの組織は Otsuka ら¹⁶⁾ が TiNi 合金の試料温度を変えて観察した表面起伏と良く一致した形態をしているが、Mercier ら¹⁴⁾ が Ti-22wt% Ni-32wt% Cu で得ている針状マルテンサイトに比較して、マルテンサイトの様相は異なり個々のマルテンサイトは直線的で整合性が良い。 $x=0.6$ の組織では析出物が多数見られる。後述の X 線回折の結果から推察すると TiCu 相の析出物と考えられる。

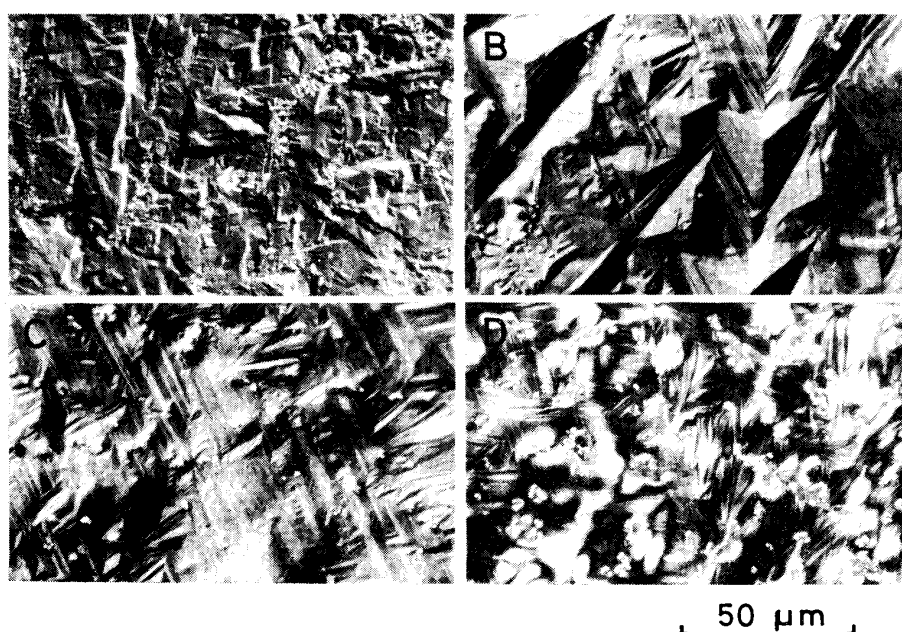


Photo.1 Optical micrographs of $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$.
(A) $x=0$, (B) $x=0.2$, (C) $x=0.4$, (D) $x=0.6$.

3.2 形状記憶効果

Photo.2 に $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ の $x=0.4$ の試料の形状記憶効果を示す。試料形状は $1 \times 20 \times 0.6\text{mm}$ で 750°C , 2hr, 10^{-5} torr の歪とり焼鈍後、試料の中心部を電解研磨により厚さ方向に 0.3mm まで薄くした。(a) は変形前の室温 (20°C) の状態、(b) は曲げ変形を室温で与えた状態、(c) は 98°C の熱湯に浸して室温に戻した状態である。図に示すように、加熱により顕著な形状回復が認められる。 $x=0, 0.2$ の試料も Photo.2 に示したのと同程度の形状記憶効果を示すが、 $x=0.6$ になるとわずかの曲げ変形で破断に到る。すなわち $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ の試料では形状記憶効果は $x=0$ から $x=0.4$ と 0.6 の間の組成範囲で存在し、Melton ら¹³⁾ の結果と一致している。

3.3 電気抵抗測定

本実験では TiNi の Ni を Cu で置換した $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$) および Cu 濃度を $0, 0.1, 0.2$ と一定にして、Ti 濃度を変化した $\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{1+y}$, $\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{0.9+y}\text{Cu}_{0.1}$, $\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{0.8+y}\text{Cu}_{0.2}$ ($y=0.004, 0.008, 0.02$) の試料について電気抵抗測定を行った。代表例として $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ の結果を Fig.1 に示す。縦軸は 100°C の抵抗値で規格化した値を用いた。

16) Otsuka, K.; Sawamura, T.; Shimizu, K.; Wayman, C. M.: Met. Trans., 2 (1971), 2583.

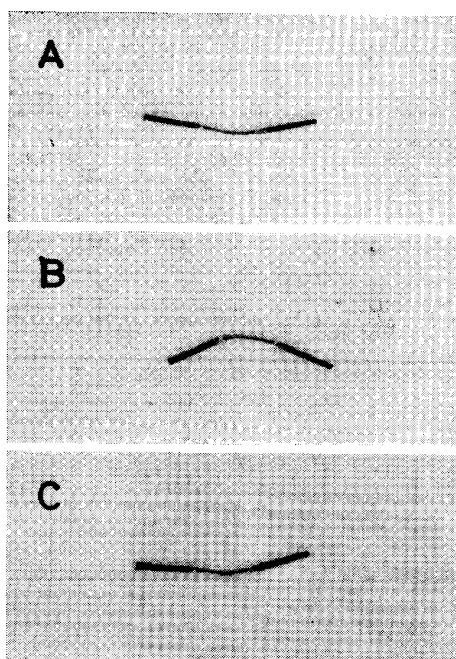


Photo. 2 A shape memory effect of $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ ($x=0.4$). (A) undeformed at room temperature (B) deformed at room temperature immersed in water of 98°C (C) cooled at room temperature.

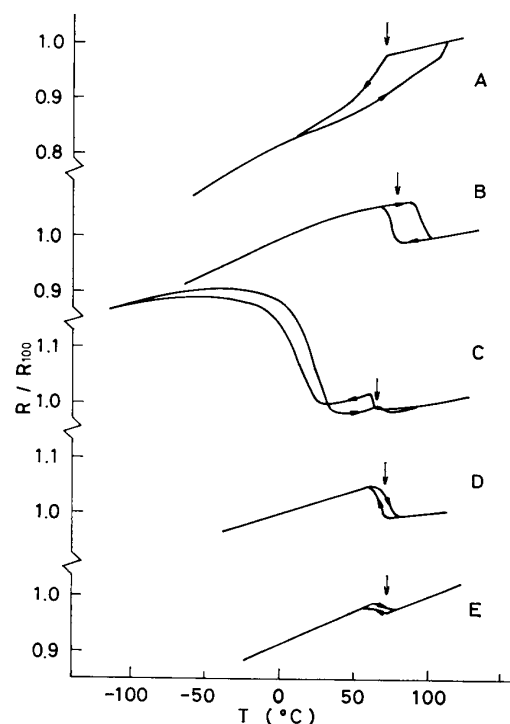


Fig. 1 Electrical resistivity-temperature curves of $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$, arrows show M_s temperature. (A) $x=0$, (B) $x=0.1$, (C) $x=0.2$, (D) $x=0.4$, (E) $x=0.6$.

$x=0$ (A) では降温時に母相からマルテンサイト相への変態に伴い、矢印で示した M_s 点で抵抗値の急激な減少を示す。TiNi の電気抵抗-温度曲線はこれまで多くの報告があり、中間熱処理 ($500\sim 600^\circ\text{C}$)^{10,11)} あるいは熱サイクル^{17,18)} により M_s 点直上で抵抗の増加が現われるが、本実験で用いた試料はすべて 750°C , 2hr, 水焼入れを行っているため、 M_s 点に先だつ抵抗増加は生じてはいない。Ni と Cu を置換した $x=0.1$ (B), $x=0.2$ (C), $x=0.4$ (D), $x=0.6$ (E) では、 $x=0$ の曲線とは異なり変態に伴い M_s 点で抵抗が急激に増加する。このことは、TiNi と $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ ($x \neq 0$) では変態の機構が異なっていることを暗示していると考えられる。また $x=0.2$ の降温曲線では 10°C 付近から抵抗値が異常に増加している。この現象は $\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{0.8+y}\text{Cu}_{0.2}$ ($y=0.004, 0.008, 0.02$) の試料でも現われ、著者ら¹⁹⁾ は $\text{TiNi}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$ の X 線回折を行い、斜方晶マルテンサイト相から単斜晶マルテンサイト相への変態に伴うものであることを明らかにしている。

3.4 示差走査熱分析 (DSC)

Fig. 2 (A), (B), (C), (D), (E) に $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$) の DSC の結果を示す。 $x=0\sim 0.6$ の試料について降温時には変態に伴う発熱ピーク、昇温時には逆変態に伴う吸熱ピークがそれぞれの試料について出現している。矢印で示したピークの立上り温度 M_s 点は電気抵抗測定より得られる M_s 点と比較すると $\pm 5^\circ\text{C}$ の範囲で良く一致している (ただし $x=0.6$ のみは DSC の M_s 点が約 40°C 高い)。 $x=0.2$ では低温側に第 2 のピークが現われている。

- 17) Wang, F.E.; DeSavage, B.F.; Buehler, W.J.; Hosler, W.R.: J. Appl. Phys., **39** (1968), 2166.
- 18) 本間敏夫, 守護嘉朗, 松本 実: 選研彙, **28** (1972), 74.
- 19) 守護嘉朗, 本間敏夫: 発表予定.

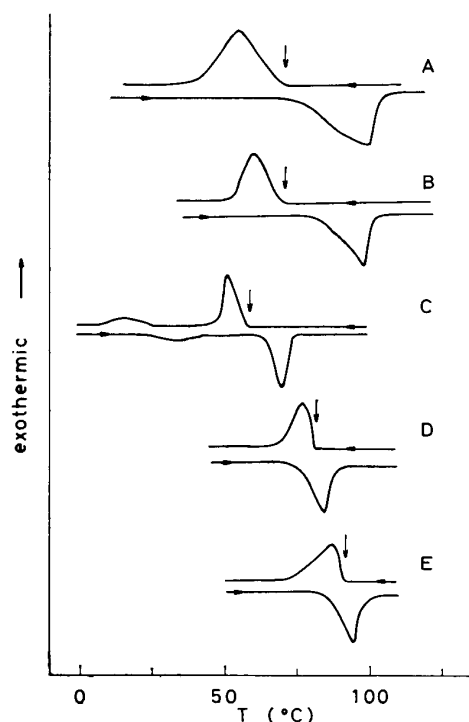


Fig. 2 DSC curves of $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$, arrows show M_s temperature. (A) $x=0$, (B) $x=0.1$, (C) $x=0.2$, (D) $x=0.4$, (E) $x=0.6$.

このピークの立上り温度は 25°C で、電気抵抗の異常に増加する温度 (20°C) とほぼ一致しており、ふたつの現象は対応していると考えられる。また、 $\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{0.8+y}\text{Cu}_{0.2}$ ($y=0.004, 0.008, 0.02$) の DSC 曲線でもふたつのピークが生じている。

DSC より求めた $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$, $\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{1+y}$, $\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{0.9+y}\text{Cu}_{0.1}$ および $\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{0.8+y}\text{Cu}_{0.2}$ についての M_s 点, A_s^* 点の結果を Fig. 3 (A),

(B), (C), (D) に示す。 $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ (A) では M_s 点 (黒丸) と A_s 点 (白丸) は $x=0.4, 0.6$ で逆転してはいるが、Cu 濃度に対してわずかに増加する傾向を示している。同様の結果を Melton ら⁴⁾ も電気抵抗の測定より得ている。TiNi の Ni を 3d 遷移金属元素 (Fe, Mn, Cr, V) で置換すると著しく M_s 点が低下するのに比して、Cu の置換は対照的である。 $\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{1+y}$ の場合 (B) では、Ni 濃度の増加とともに M_s , A_s 点は低下している。この合金の M_s 点の測定は多くの研究者^{8,9,10)} により報告されており、それらの結果と良い一致を示している。 $\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{0.9+y}\text{Cu}_{0.1}$ (C) では (B) の曲線と同じ傾向を示し、Ni 濃度の増加とともに M_s , A_s 点は低下する。 $\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{0.8+y}\text{Cu}_{0.2}$ (D) は Ni 濃度の増加とともに M_s , A_s 点は低下するものの (B), (C) のように Ni 濃度の依存性は強くない。

Table. 1 に DSC から求めた変態熱 ΔH_i の値を示す。 $\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{1+y}$, $\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{0.9+y}\text{Cu}_{0.1}$, Ti_{1-y}

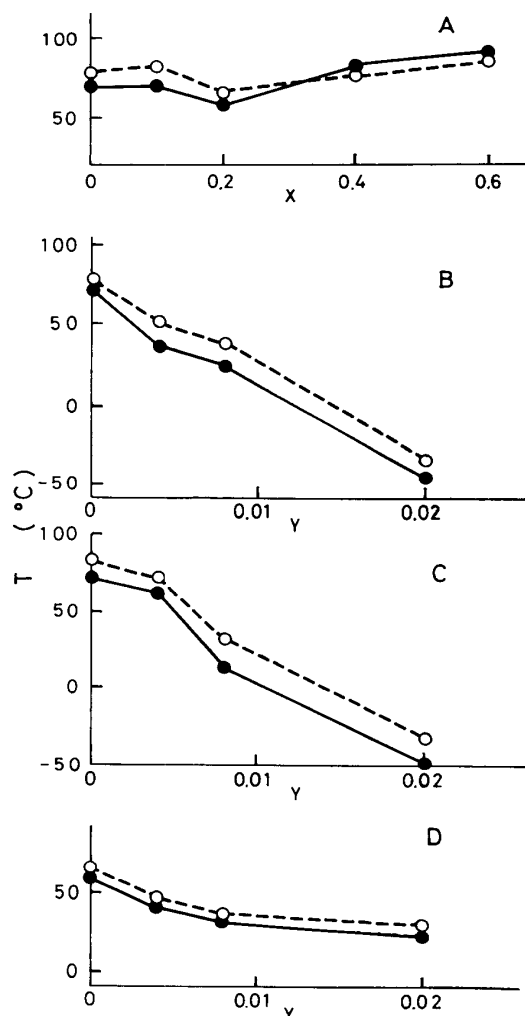


Fig. 3 Relationship between M_s (●), A_s (○) temperature and copper, nickel concentration. (A) $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$, (B) $\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{1+y}$, (C) $\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{0.9+y}\text{Cu}_{0.1}$, (D) $\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{0.8+y}\text{Cu}_{0.2}$.

* M_s , M_f はマルテンサイト変態が開始および終了する温度, また A_s , A_f はマルテンサイト逆変態が開始および終了する温度である。

Table 1 Heat of transformation of TiNiCu alloy.

Composition	ΔH_1 (cal/mol)	ΔH_2 (cal/mol)
$\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{1+y}$		
$y=0$	330	
0.004	350	
0.008	240	
0.02	140	
$\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{0.9+y}\text{Cu}_{0.1}$		
$y=0$	400	
0.004	350	
0.008	300	
0.02	140	
$\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{0.8+y}\text{Cu}_{0.2}$		
$y=0$	230	39
0.004	210	26
0.008	190	21
0.02	210	21

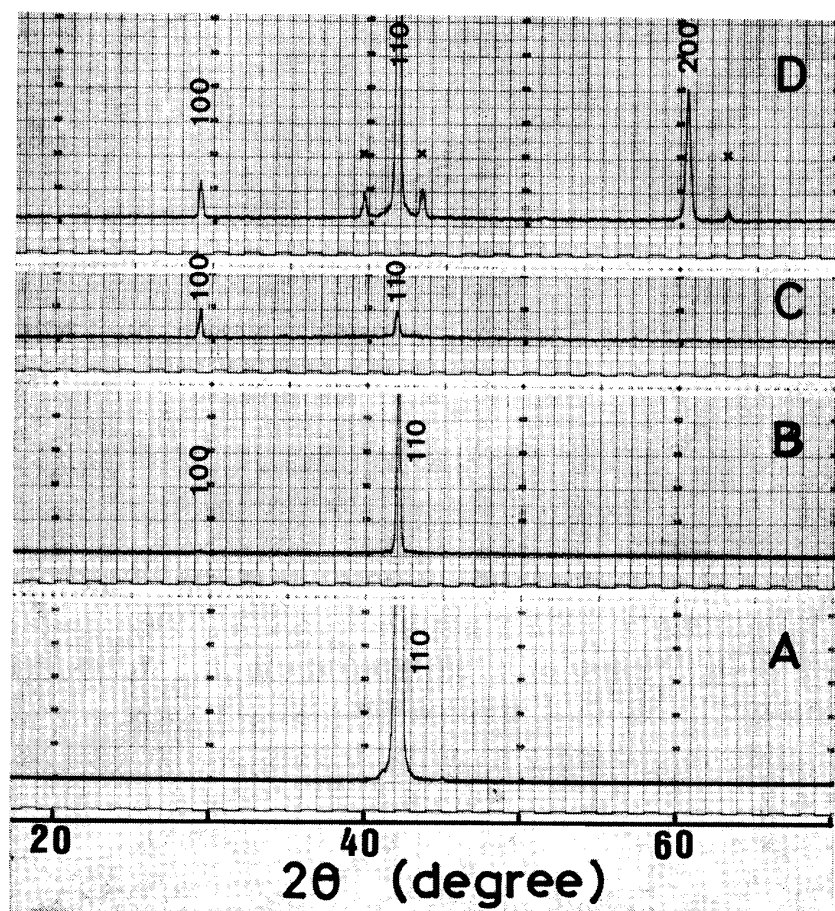
$\text{Ni}_{0.8+y}\text{Cu}_{0.2}$ とともに TiNi 濃度の増加とともに変態熱が減少する傾向を示しており, TiNi 合金について比熱測定を行った本間ら²⁰⁾の実験結果と一致している. また $\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{0.8+y}\text{Cu}_{0.2}$ の低温側の第2段目の変態熱 ΔH_2 は第1段目の 17% ($y=0$)~10% ($y=0.02$) の範囲で Ni 濃度の増加とともに減少の傾向を示す.

3.5 X線回折

$\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ の高温での X線回折の結果を Fig.4 に示す. 図中の (A) (B) (C) (D) はそれぞれ $x=0, 0.2, 0.4, 0.6$ の試料のもので, 測定温度は各々 114°C, 139°C, 115°C, 105°C で行った. 回折中の温度のずれは, 回折前後に表面温度計で測定した結果 $\pm 2^\circ\text{C}$ の範囲

である. 図に示した \times 印のピークを除いて立方晶で指数付けされ, $29\sim 30^\circ$ のところに (100) CsCl 型規則格子反射が観察される. ($x=0, 0.2$ では非常に微弱であるが認められる). また $x=0.6$ では \times 印で示した TiCu 相のピーク (低角側から (100), (111), (004) 反射) が出現している. すなわち TiNi 相と TiCu 相が共存しており, 前述したように形状記憶効果が認められない事実と対応する. 本来, 共存する片方の TiNi 相はマルテンサイト変態を起すので, この試料でも微小な形状記憶効果を示してもよいと考えられるが, 変形を与えた時点で試料が破断する.

(110) 反射より求めた格子定数を Fig.5 に示す. $x=0.2$ 以上では格子定数の増加は小さい.

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$.

(A) $x=0$ at 114°C , (B) $x=0.2$ at 139°C , (C) $x=0.4$ at 115°C , (D) $x=0.6$ at 105°C .

Bricknell ら²¹⁾は $x=0\sim0.5$ について (211) 反射より格子定数を求め全体的に多少大きな値 ($x=0$ で $a=0.3023\text{nm}$) を得ているが, Cu 濃度に対する格子定数の変化はほぼ同一の傾向を示している.

Fig. 6 に室温 (20°C) での X 線回折の結果を示す. A, B, C, D はそれぞれ $x=0, 0.2, 0.4, 0.6$ の試料のものである. 試料表面を十分に電解研磨することにより, 特にマルテンサイト相の 40° 近傍の隣接したピークが分離して観察される. 回折パターンに書き入れた指数は $x=0$ では単斜晶, $x=0.2$ では $(002)_m$, $(\bar{1}11)_m$, $(111)_m$ のピークを除いて斜方晶, $x=0.4$ と 0.6 ではすべての指数は斜方晶を表わす. \times 印のピークは TiCu 相のピークで試料を昇温しても, Fig. 4 を比べてわかるように消失しないピークである. 格子定数の算出は面間隔を格子定数の一次関数とおき, 最小二乗法を2回繰返して行った. その結果を Fig. 7 に示す. ただし $x=0.2$ の $(002)_m$, $(\bar{1}11)_m$, $(111)_m$ の3個の反射は未知の相であるが, 著者ら¹⁹⁾は温度を細かく変化させて X 線回折を行い, この相が単斜晶のマルテンサイトであることを明らかにしている.

$x=0.2$ の単斜晶の格子定数はこの結果を用いた. 面間隔の実測値と格子定数を用いて得た計算値を比較すると, $2\theta > 35^\circ$ ではすべて $\pm 0.0005\text{nm}$ の範囲に入っている. $x=0$ ではマルテンサイト相は単斜晶であるが Ni を Cu で 0.2 以上置換した場合のマルテンサイト相は斜方晶である. このことは母相の格子定数が $x=0.2$ のところで変化していることと何らかの対応が存在すると考えられる. また, $x=0.2$ の試料ではマルテンサイト相に単斜晶と斜方晶の2種類が存在するという新しい結果を得た¹⁹⁾. 即ち冷却に伴い立方晶型母相 \rightarrow 斜方晶マルテンサイト \rightarrow 単斜晶マルテンサイトの2段の変態が生じ, 電気抵抗, DSC の結果とも良く一致する.

TiNi 合金の結晶構造については多くの報告がされている. 例えば Dautovich ら⁶⁾は三斜晶と

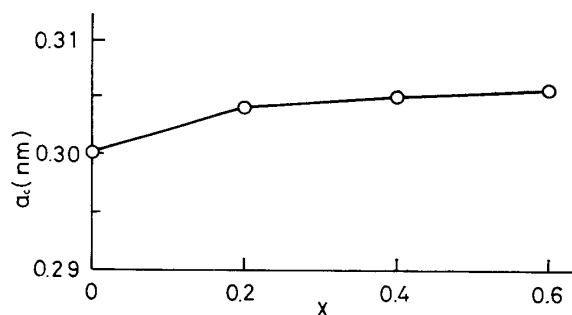


Fig. 5 Relationship between lattice parameter and copper concentration at $\sim 120^\circ\text{C}$.

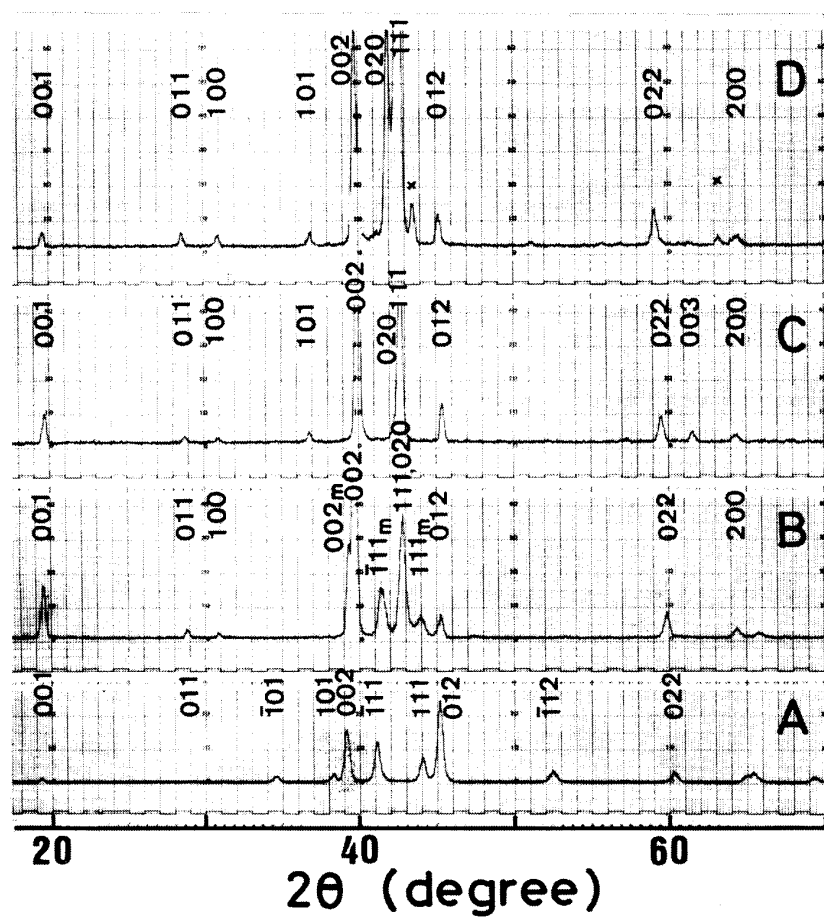


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ at room temperature. (A) $x=0$, (B) $x=0.2$, (C) $x=0.4$, (D) $x=0.6$.

21) Bricknell, R. H.; Melton, K. N.; Mercier, O.: Met. Trans., 10A (1979), 693.

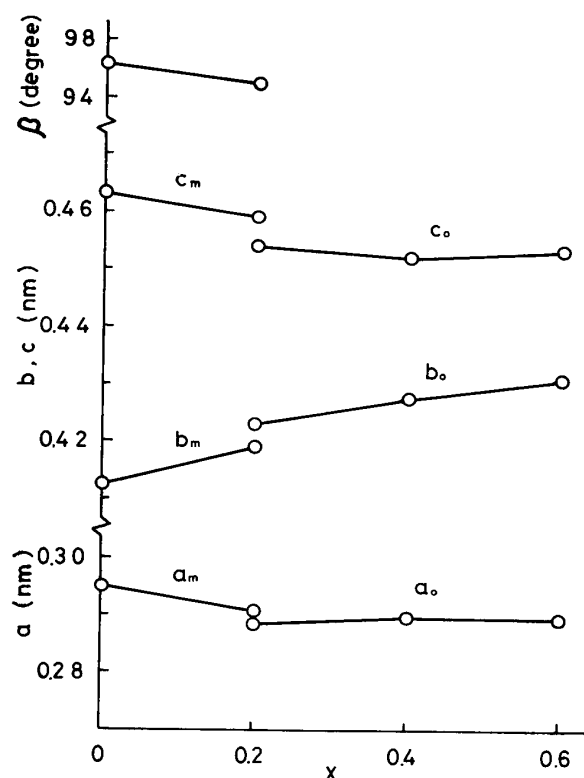


Fig. 7 Relationship between lattice parameter and copper concentration at room temperature.

して $a=0.460\text{nm}$, $b=0.286\text{nm}$, $c=0.411\text{nm}$, $\alpha=90.1^\circ$, $\beta=90.9^\circ$, $\gamma=96.7^\circ$, また Otsuka ら⁷⁾ は単斜晶として $a=0.2889\text{nm}$, $b=0.4120\text{nm}$, $c=0.4622\text{nm}$, $\beta=96.8^\circ$ を得ている. Dautovich らの値は三斜晶であるが, α , β の値がほとんど 90° に近く Otsuka らの値とほぼ等しいと見なせ, 今回我々が得た値と良い一致を見せている. $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ ($x=0\sim 0.5$) について Bricknell ら²¹⁾ は X 線回折よりマルテンサイト相は Cu 濃度によらず単斜晶であると報告しており, 本実験の結果と根本的に異なる結果を示している.

3.6 示差熱膨張測定

$\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ ($x=0, 0.1, 0.2$) の示差熱膨張測定の結果を Fig. 8 (A), (B), (C) に示す. 縦軸は試料と標準試料 (石英) との伸びの差 (Δl) を室温 (20°C) における試料長さ (l_0) で割った伸び率 (%) で示した*. $x=0, 0.1$ の試料では降温, 昇温に伴いそれぞれ変態時に膨張, 収縮を生じる. そのときの $1/2(M_s+M_f)$ 温度で

の伸びの変化は約 0.05% でどちらの試料についてもほぼ等しく, 熱弾性型マルテンサイト変態特有の非常に小さい値となる. また降温曲線には M_s 点直上の温度で変曲点が表われている. これはマルテンサイト変態の前駆現象とも見なすことができるが, 電気抵抗, DSC には対応する変化が観察されない. $x=0.2$ ではこの変化が顕著に表われている. $x=0.2$ の場合, 降温時の試料の収縮 (35°C) および膨張 (0°C) は立方晶母相→斜方晶マルテンサイト相→単斜晶マルテン

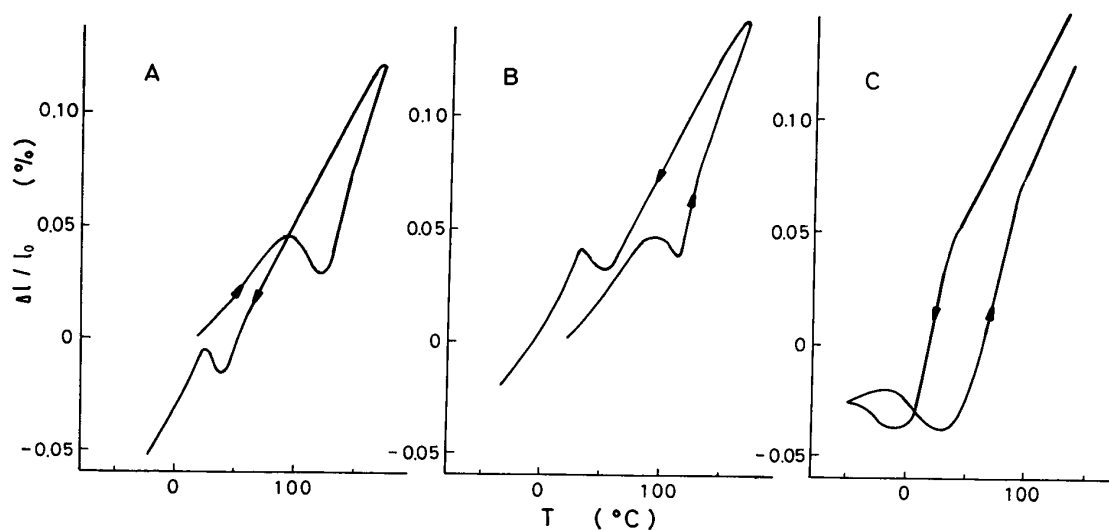


Fig. 8 Dilatation curves of $\text{TiNi}_{1-x}\text{Cu}_x$. (A) $x=0$, (B) $x=0.1$, (C) $x=0.2$.

* 図に示した伸び率には石英の熱膨張も含まれる. しかし石英の熱膨張係数は $3.2 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ (50°C) であるので, 石英の熱膨張は無視できる.

サイト相のふたつの変態に対応すると考えられ¹⁹⁾, 変態温度は電気抵抗, DSC の結果とも良く一致している。

3.7 引張り試験

750°C, 2hr, 10^{-5} torr 水焼入れした $\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{1+y}$ ($y=0.006$, $M_s=30^\circ\text{C}$) および $\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{0.83+y}\text{Cu}_{0.17}$ ($y=-0.036$, $M_s=40^\circ\text{C}$) の応力-歪曲線を Fig.9 (A) (B) に示す. Cu を含まない試料 (A) の室温 (19.5°C) の曲線では 150 MPa での降伏につづく容易迂りの領域 (stage I), 一次硬化領域 (stage II), 塑性変形領域 (stage III) が顕著に現われているが, 87°C ではこのような現象を示さず 380 MPa での降伏の後, 塑性変形が生じている。

Cu を含む試料 (B) の室温での応力-歪曲線には 40, 85 MPa での二段階で容易迂りが出現し, 5つの領域に分割される変形様式 (stage I ~ stage V) を示す特異な結果を呈す. また 83°C では 420 MPa の降伏の後, 不連続な降伏現象を示し破断に到る。

Rozner ら²²⁾, Melton ら²³⁾, Miyazaki ら²⁴⁾ は TiNi 合金の引張り試験を詳しく行い, 降伏応力は試験温度が M_s 点付近のときに最小の値をとることを報告している. (A) (B) の曲線を比較すると, Cu を含む試料の降伏応力は室温では著しく小さくなり, Cu 添加の影響が認められ

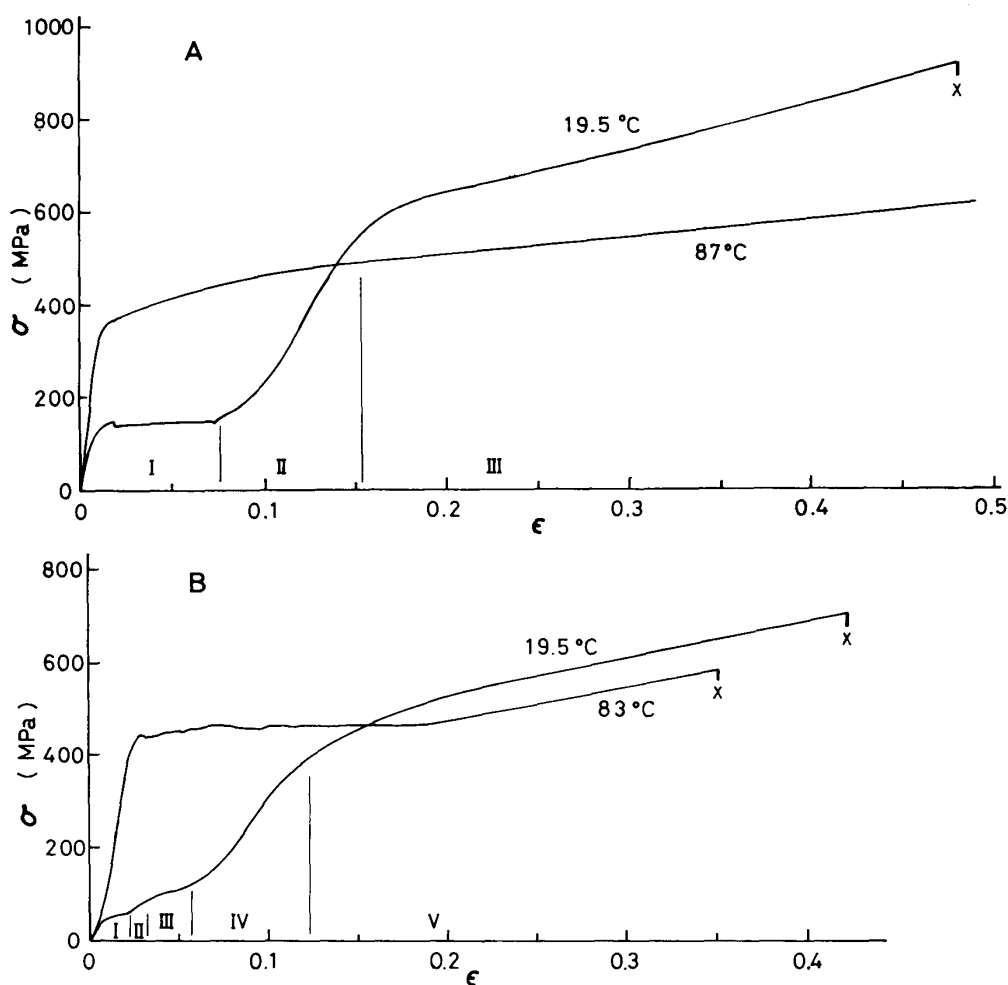


Fig. 9 Stress-strain curves at room temperature and $\sim 85^\circ\text{C}$.

(A) $\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{1+y}$ ($y=0.006$), (B) $\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_{0.83+y}\text{Cu}_{0.17}$ ($y=-0.036$).

22) Rozner, A. G.; Wasilewski, R. J.: J. Inst. Met., **94** (1966), 169.

23) Melton, K. N.; Mercier, O.: Acta Met., **29** (1981) 393.

24) Miyazaki, S.; Otsuka, K.; Shimizu, Y.: Scripta Met., **15** (1981), 287.

るが, 上記の報告にあるように降伏応力は温度依存性を示すので Cu 添加の影響を調べるためには温度を種々変えた試験が必要である. Melton ら²³⁾は TiNi の応力-歪曲線に現われる stage I ~ stage III をそれぞれ, マルテンサイトの再配列, 再配列したマルテンサイトの弾性変形, および転位の導入による塑性変形と解釈しているが, Cu を含む試料では stage I ~ stage V が現われている. この原因としては単斜晶マルテンサイトの他に, 斜方晶マルテンサイトの存在¹⁹⁾によるものと考えられる.

3.8 硬度試験

TiNi_{1-x}Cu_x ($x=0\sim0.8$) の室温におけるビッカース硬度 (Hv) を Fig. 10 に示す. $x=0$ では Hv は 210 であるが Cu 濃度の増加とともに軟くなって, $x=0.2$ 付近で最小の値 (Hv=150) をとる. さらに $x=0.3\sim0.6$ の範囲では Hv が 200 程度の一定の値を示し, TiCu 相となる $x=0.8$ では Hv は 310 と硬くなっている. 本間は²⁵⁾ Ti_{1-y}Ni_{1+y} の硬度を調べ, $y=0.006$ で極小の硬度をとり, Ni 濃度がさらに増すと硬度は急激に増大することを明らかにしている. Ti_{1-y}Ni_{1+y} の M_s は上述したように Ni 濃度の増加とともに -50°C ($y=0.02$) まで低下している. 即ち室温では $x=0\sim0.006$ 付近まではマルテンサイト相, $x>0.006$ では母相となり, 本間の硬度の結果とも対応している. 一方 TiNi_{1-x}Cu_x の場合, 室温での相はすべてマルテンサイト相であるが, X線回折の結果, $x=0$ で単斜晶, $x=0.2$ では単斜晶+斜方晶, $x=0.4, 0.6$ では斜方晶である. 本実験の硬度の変化はマルテンサイトの結晶構造の変化と良く対応していると思われる.

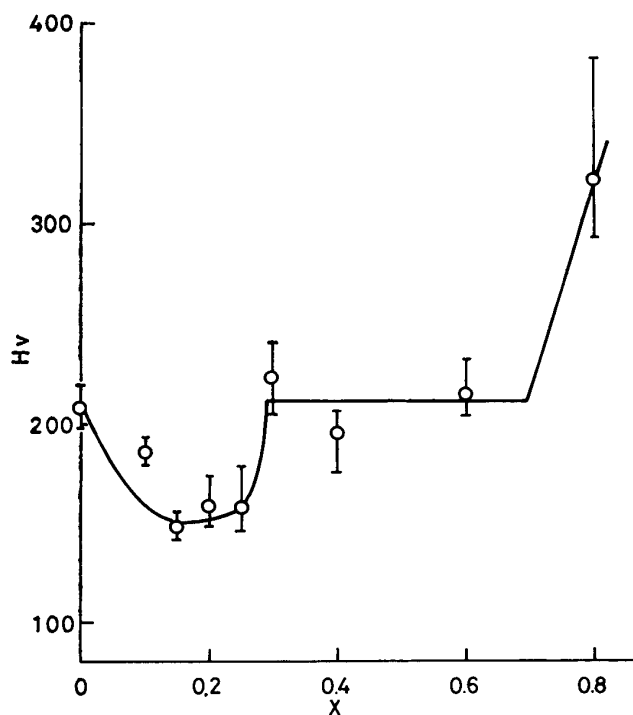


Fig. 10 Vickers hardness of TiNi_{1-x}Cu_x alloys at room temperature.

4. 結 論

TiNiCu 合金について種々の実験を行い, 以下の結論を得た.

- (1) TiNi_{1-x}Cu_x の $x=0\sim0.4$ の試料について顕著な形状記憶効果が認められた.
- (2) TiNi_{1-x}Cu_x の M_s 点は Cu 濃度の増加と共にわずかに上昇を示す. Cu 濃度を一定にした場合, M_s 点は Ni 濃度の増加と共に低下する. $x=0.2$ のときの M_s 点の Ni 濃度依存性は $x=0, 0.1$ に比較して小さい.
- (3) マルテンサイト変態熱は Cu 濃度が一定のとき, Ni 濃度の増加と共に減少する傾向を示した.
- (4) $x=0.2$ では異常な抵抗増加, 第2の発熱ピークを各々電気抵抗, DSC 測定により見いだされた.
- (5) TiNi_{1-x}Cu_x の X線回折の結果, 母相は立方晶であるがマルテンサイト相は $x=0$ で単斜晶, $x=0.2, 0.4, 0.6$ では斜方晶となり, Cu 濃度により異なる構造となった.
- (6) TiNi_{1-x}Cu_x の室温での硬度は $x=0.2$ 付近で極小の値をとる. Cu 濃度に対する硬度の変化は, マルテンサイト相の結晶型と対応する傾向を示した.

本研究は文部省科学研究費補助金 (エネルギー特別および試験研究) によるものであることを附記し, 感謝の意を表す.